(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/76773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B05D 7/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04108

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2001 (10.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 846.4 11. April 2000 (11.04.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **THYEN, Rudolf** [DE/DE]; Neue Strasse 21, 38100 Braunschweig (DE). **KLÄKE, Niklas** [DE/DE]; Spinnerstrasse 40, 38114 Braunschweig (DE). **HÖPFNER, Katrin** [DE/DE]; Im Unterdorf 7 A, 38527 Meine (DE). **KLAGES, Claus-Peter** [DE/DE]; Lützkowstrasse 1, 38102 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR DEPOSITING A POLYMER LAYER AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM ABSCHEIDEN EINER POLYMERSCHICHT UND VERWENDUNG DERSELBEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for depositing a polymer layer by means of a filamented gas discharge and to the use of said method. A carrier gas and an organic compound is supplied for the discharge. The organic compound can be polymerised and is provided with a carbon double bond and is additionally provided with an oxygen-, nitrogen-, sulphur- or phosphor-containing functional group or a trifluoromethyl group.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und die Verwendung dieses Verfahrens zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung, bei der der Entladung ein Trägergas und eine organische Verbindung zugeführt wird, wobei die organische Verbindung polymerisierbar ist und sie eine Kohlenstoff-Doppelbindung und zusätzlich eine sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.

WO 01/76773 A2

Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht und Verwendung derselben

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht auf einem Substrat nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, sowie die Verwendung des derart beschichteten Substrats gemäß den Ansprüchen 11 bis 17. Durch das erfindungsgemäße Schichtabscheideverfahren können plasmapolymerbeschichtete Substrate mit einer sehr hohen Dichte an funktionellen Gruppen bereitgestellt werden, welche als reaktive Ankergruppen für nachfolgende Beschichtungen oder chemische Reaktionen dienen. So können die funktionellen Gruppen die Oberfläche entweder selbst hydrophil oder hydrophob machen, oder sie können chemische Reaktionen eingehen welche zur Ausbildung einer derartigen hydrophilen oder hydrophoben Oberfläche führen. Ferner kann durch die funktionellen Gruppen das Adsorptionsverhalten gegenüber einer Vielzahl von Substanzen, wie zum Beispiel Metallionen, organische Stoffe, Biomoleküle etc. modifiziert werden und darüber eine haftfeste

Anbindung derselben realisiert werden. Das Verfahren findet bevorzugt bei solchen Substraten Anwendung, die von sich aus relativ inerte Oberflächen aufweisen, d.h. chemisch reaktionsträge sind, wie es bei gebräuchlichen Polymeren wie beispielsweise Polyolefinen oder fluorierten Polymeren im allgemeinen der Fall ist.

Stand der Technik

Bei Polymeroberflächen werden heute im wesentlichen zwei Wege beschritten, um Oberflächen mit funktionellen Gruppen zu versehen.

Ein bekannter Weg besteht in der Anwendung sogenannter Pfropfreaktionen, siehe hierzu J. Jaguar-Grodzinski: "Heterogeneous Modification of Polymers", S. 221-234, John Wiley & Sons, Chichester 1997, und auch den Übersichtsartikel von Y. Uyama, K. Kato und Y. Ikada, Advances in Polymer Science 137, S. 1-40, 1998. Dabei werden zunächst in einem ersten Verfahrensschritt auf der Oberfläche des festen Polymers kohlenstoffbasierte Radikalzentren wie zum Beispiel Alkylradikale erzeugt. Die Radikalerzeugung kann dabei durch reaktive chemische Initiatoren, durch photochemische Behandlung, oder durch plasmachemische Oberflächenbehandlungen in Niederdruck-Glimmentladungen, oder durch plasmachemische Oberflächenbehandlungen bei Atmosphärendruck wie zum Beispiel mittels Korona- bzw. Barrierenentladungen erfolgen.

In einem zweiten Verfahrensschritt lässt man auf die mit sehr reaktiven Radikalzentren versehene Polymer-

oberfläche eine Polymerkette aufwachsen. Hierzu kann man in einer ersten Variante die zuvor präparierte Oberfläche direkt mit polymerisierbaren organischen Verbindungen in Kontakt bringen. Die organischen Verbindungen sind hierbei in flüssigem oder gasförmigem Zustand. In einer zweiten Variante wird die präparierte Oberfläche zuerst in Kontakt mit feuchter Luft gebracht, so dass sich Peroxide oder Hydroperoxide bilden, die anschließend thermisch oder photochemisch unter Bildung reaktiver Oxydradikale dissoziieren können und, im Kontakt mit einer geeigneten organischen Verbindung, ebenfalls das Aufwachsen einer Polymerkette bewirken.

Ein zweiter bekannter Weg, die Oberflächen von unter Umständen sehr reaktionsträgen Polymeren mit einer funktionellen Gruppe enthaltenen Schicht zu versehen, ist die sogenannte Plasmapolymerisation. Dabei werden, ausgehend von gasförmigen organischen Verbindung, die die gewünschte funktionelle Gruppe besitzen, durch Anregung und Dissoziation in einem Plasma reaktive Spezies gebildet. Die reaktiven Spezies kondensieren auf der Oberfläche und bilden eine mehr oder weniger stark kovalent vernetzte Schicht. Dabei kann bei geeigneter Prozessführung erreicht werden, dass ein Teil der funktionellen Gruppen erhalt bleibt.

Die in der abgeschiedenen Schicht verbleibenden funktionellen Gruppen können durch physikalische Verfahren wie zum Beispiel der Infrarotspektroskopie, nachgewiesen werden, siehe hierzu J.P.S. Baydal, "Controlled Plasmachemical Deposition of Polymer

Coatings", IEEE Seminar Plasma Polymerization for the Future, IEEE, London, 1999, 2/1.

Plasmapolymerisationsverfahren arbeiten in der Regel mit Niederdruckplasmen und erfordern daher den Einsatz aufwendiger Vakuumapparaturen. Sie sind damit relativ teuer, und besonders für die Behandlung von Niedrigpreisprodukten, wie zum Beispiel Verpackungsfolien, nicht wirtschaftlich.

Es ist bekannt, Polymerschichten mittels einer Barrierenentladung bei Atmosphärendruck abzuscheiden (J. Salge, Surface and Coatings Technology, Heft 80, Seite 1, 1996). In dieser Veröffentlichung wurden der Entladung vorwiegend Kohlenwasserstoffe zugeführt, so zum Beispiel Acetylen.

Hydrophobe Schichten mit fluorierten Kohlenstoffgruppen aus Tetrafluorethen wurden ebenfalls bereits bei Atmosphärendruck abgeschieden, siehe hierzu R. Thyen, A. Weber und C.-P. Klages, Surface Coatings Technology, Heft 97, S. 426-434, 1997. In dieser Veröffentlichung wurde Propargylalkohol zur Bereitstellung hydrophiler Gruppen eingesetzt. Propargylalkohol ist allerdings als Propinderivat (C-C Dreifach-bindung) radikalisch praktisch nicht polymerisierbar, anders als zum Beispiel Derivate der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit C-C Doppelbindungen.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung bei Atmosphärendruck bereitzustellen, welches die Nachteile nach dem Stand der Technik weitestgehend vermeidet. Das Verfahren soll ferner plasmapolymerbeschichtete Substrate, insbesondere plasmapolymerbeschichtete Polymere, bereitstellen, die eine sehr hohe Dichte an funktionellen Gruppen aufweisen.

Die Lösung dieses technischen Problems wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen durch die Unteransprüche angegeben sind.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass sich die genannten Probleme nach dem Stand der Technik dadurch vermeiden lassen, dass zur Abscheidung der Plasmapolymerschicht eine filamentierte Gasentladung eingesetzt wird, dass der Entladung ein Trägergas und eine polymerisierbare organische Verbindung zugeführt wird, und dass diese organische Verbindung eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und zusätzlich einer sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.

Eine derartige Lösung ist sehr überraschend. Filamentierte Gasentladungen, zum Beispiel filamentierte Barrierenentladungen, weisen eine statistische

Verteilung von transienten Mikroentladungen auf, den sogenannten Filamenten. Es ist dabei bekannt, dass in den Filamenten sehr hohe Stromdichten von 100 bis 1000 A/cm^2 bei sehr hohen Elektronendichten von 10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} vorliegen. Es wäre daher aufgrund dieser extremen Plasmabedingungen zu erwarten, dass die funktionellen Gruppen der eingebrachten organischen Verbindung, beim Kontakt mit den hochenergetischen Partikeln der Gasentladung vollständig, oder zumindest in einem sehr erheblichen Maße, zerstört werden. Dies gilt in besonderem Maße für die recht fragilen funktionellen Gruppen wie beispielsweise die Epoxid-, die Carboxyl-, oder die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, dass zerstörte funktionelle Gruppen nicht mehr in nenneswertem Maße unter Plasmabedingungen erneut gebildet und damit wieder ersetzt werden, was insbesondere für die Epoxidgruppe gilt.

Das Verfahren kann bei oder nahe Atmosphärendruck betrieben werden, d.h. im Bereich von ca. 0,2 bar bis 2 bar, d.h. von $2x10^4$ Pa bis ca. $2x10^5$ Pa. Damit kann vorteilhafterweise auf den Einsatz aufwendiger, und die Produktion verteuernder Vakuumanlagen verzichtet werden.

Als zu beschichtende Substrate sind insbesondere inerte Polymeroberflächen geeignet, so zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder Hochleistungskunststoffe wie Polyoxymethylen, Polyetherketon oder Polypropylensulfid.

Als Trägergas für die organische Verbindung können Edelgase wie zum Beispiel Argon gewählt werden. Von den Edelgasen ist bekannt, dass sie unter Normalbedingungen chemisch inert sind. Im plasmaangeregten Zustand können sie jedoch sehr wohl chemische Reaktionen auslösen die zur Zerstörung von funktionellen Gruppen führen können.

Es hat sich jedoch überraschenderweise gezeigt, dass nicht nur Edelgase, sondern auch andere nichtschichtbildende Gase wie zum Beispiel schwach oxidierend wirkendes CO_2 , sowie reduzierend wirkendes H_2 eingesetzt werden können. Auch Stickstoff, welcher aus wirtschaftlichen Gründen besonders vorteilhaft ist, und welcher unter Plasmabedingungen reaktive Spezies bildet, ist geeignet.

Es ist noch ungeklärt, warum die eingebrachten funktionellen Gruppen dem kombinierten Angriff des hochenergetischen Plasmas einerseits, und der reaktiven Spezies des oder der Trägergase andererseits standhalten können.

Die filamentierte Entladung kann mittels einer Sinusspannung angeregt werden. Im Hinblick auf das Ziel einer möglichst großen Dichte an funktionellen Gruppen auf der Polymerschicht hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, eine gepulste Sinusspannung einzusetzen. Dies soll nachfolgend erläutert werden.

Eine gepulste Sinusspannung ist gekennzeichnet durch eine Abfolge eines Zeitraums t_1, während dessen eine Sinusspannung vorliegt, und eines Zeitraums t_2, während

dessen keine Spannung anliegt. So wurden Beschichtungsversuche durchgeführt, bei denen t_1=1 ms konstant gehalten wurde, und der Zeitraum t_2 von 1 ms, 2 ms, 4 ms, 10 ms, 20 ms bis zu 50 ms variiert wurde. Während des Zeitraums t_1 liegt ein filamentiertes Plasma vor, wohingegen während der Totzeit t_2 kein Plasma vorliegt. Es kann erwartet werden, dass der Übergang zwischen diesen Zeiträumen abrupt ist. Der Grund hierfür ist, dass die Mikroentladungen extrem kurzlebig sind was sich physikalisch in einer Entladungsdauer von wenigen Nanosekunden äußert.

Allerdings konnte festgestellt werden, dass auch während t_2 die Schichtdicke zunahm, d.h. die Beschichtungsrate größer Null war. Das deutet darauf hin, dass in den Pausen unversehrte und nicht angeregte Moleküle mit den auf der Oberfläche befindlichen, genügend stabilen Radikalzentren im Sinne einer klassischen radikalischen Polyaddition reagieren.

Als Ausgangssubstanz für die Abscheidung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Plasmapolymerschicht dienen eine oder mehrere, mit funktionellen Gruppen versehene, radikalisch polymerisationsfähige Verbindung.

Die der Entladung zugeführte organische Verbindung, muss eine polymerisationsfähige bzw. polymerisierbare Gruppe aufweisen. Für die Ankopplung der Verbindung an die auf der Oberfläche gebildeten Radikalzentren ist in besonderem Maße eine Kohlenstoff-Doppelbindung geeignet, wie sie zum Beispiel in Vinyl-, Allyl-,

Acryl-, oder Methacryl-Verbindungen vorliegt, da diese nach bisherigem Verständnis aufgespalten wird und das betreffende Kohlenstoffatom eine kovalente Bindung mit dem Radikal eingeht.

Die organische Verbindung besitzt ferner eine chemisch funktionelle Gruppe, die mindestens eines der Elemente O, N, S, P oder ein Halogen enthält.

Als sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen kommen insbesondere Epoxid-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-, und Hydroxylgruppen in Betracht.

Geeignete stickstoffhaltige Gruppen sind zum Beispiel primäre, sekundäre und tertiäre Amino-, Nitril- und Nitrogruppen.

Geeignete schwefelhaltige Gruppen sind zum Beispiel die Thiol-, Mercapto-, Sulfonsäure-, Sulfon-, Sulfoxid-oder Thioether-Gruppen.

Als Beispiel für eine phosphorhaltige funktionelle Gruppe sei die Phosphatgruppe und die Phosphorsäureestergruppe genannt.

Eine besonders interessante halogenhaltige Gruppe ist die Trifluormethylgruppe, da diese bei hinreichender Konzentration bzw. Dichte an der Oberfläche dieser eine sehr geringe Oberflächenspannung verleihen kann.

Die genannten funktionellen Gruppen sind unter Plasmabedingungen zum Teil sehr fragil und es sollte nach den obigen Erläuterungen zu erwarten sein, dass

sie die Entladung nicht unzerstört überdauern können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese funktionellen Gruppen trotz der filamentierten Entladung weitgehend unzerstört in die Schicht eingebaut werden können.

Die Epoxidgruppe eignet sich zur Schichtabscheidung insbesondere deshalb, weil sie leicht kovalente Bindungen zur nachfolgenden Schicht ausbilden kann. Wird nachfolgend das erfindungsgemäße beschichtete Substrat mit einem Haftpartner in Kontakt gebracht, zum Beispiel einer Lackierung, so eignen sich die Epoxidgruppen besonders dann, wenn es sich um einen Haftpartner auf Epoxidbasis handelt. So haftet zum Beispiel ein Lack auf Epoxidbasis besonders haftfest mit einem derartigen beschichteten Substrat mit eingebauten Epoxidgruppen.

Die Wahl einer polymerisierbaren organischen Verbindung mit mindestens einer polaren Hydroxyl- oder Carboxylgruppe eignet sich besonders dann, wenn die Oberfläche des beschichteten Substrats hydrophil ausgeführt werden soll.

Aminogruppen sind dann vorteilhaft, wenn die Plasmapolymerschicht nachfolgend mit einer Klebmasse auf Epoxidbasis versehen werden soll, da Epoxidgruppen sehr reaktiv gegenüber Aminogruppen sind. Ausserdem lassen sich Aminogruppen zum Beispiel für die Immobilisierung von Proteinen einsetzen. Hierzu wird ausdrücklich auf die Veröffentlichung von Y. Uyama, K. Kato und Y. Ikada, Advances in Polymer Science 137, S. 28, 1998, verwiesen. Weiterhin können Aminogruppen auch

über eine Reaktion mit Cyanurchlorid zum Ankoppeln von Poly(ethylen)oxid-Ketten dienen, die wiederum die Adhäsion von Proteinen auf der Oberfläche stark reduzieren. Diesbezüglich wird ausdrücklich auf W.R. Gombotz et. al., J. Biomed. Mat. Res. 25, S. 1547, 1991 verwiesen.

Durch die Bereitstellung einer Plasmapolymeroberfläche mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen gelingt eine haftfeste Verbindung mit Kontaktpartnern besonders gut. Eine Vielzahl von Beispielen für die Anwendung von Oberflächen mit aufgepfropften funktionellen Gruppen zeigt der eingangs zitierte Artikel von Uyama et. al. auf den ausdrücklich verwiesen wird. Die dort genannten Anwendungen, die vollumfänglich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht werden, lassen sich prinzipiell ebenfalls mit dem erfindungsgemäßen Verfahren realisieren. Hervorzuheben seien insbesondere die Förderung der Haftung von Klebmassen, zum Beispiel auf Epoxidbasis, auf solchen Oberflächen, die eine hohe Konzentration an Epoxidgruppen oder Aminogruppen aufweisen. Ein weiteres Beispiel sind Druckfarben, bevorzugt wasserbasierte Druckfarben, die auf Polymeroberflächen im allgemeinen nur eine sehr schlechte Haftung zeigen. Hier besteht die Möglichkeit, durch eine geeignete Abstimmung der funktionellen Gruppen in der abgeschiedenen Schicht auf die Struktur von gewissen Komponenten der Druckfarben eine maximale Haftung zu erzielen.

Weitere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Plasmapolymerschichten sind ferner Verklebungen, und

zwar sowohl derartige Verklebungen bei denen eine zusätzliche Klebmasse erforderlich ist, als auch derartige Verklebungen, bei denen die Polymerschicht selbst die klebende Wirkung entfaltet (sogenannte Autoadhäsionsverbindungen). Weitere Beispiele sind haftfeste Verbindungen mit aufzubringenden Druckfarben oder eines metallischen Überzugs bzw. einer Metallisierung.

Auch können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren biokompatible Schichten bereitgestellt werden, die zum Beispiel auf Implantaten für biomedizinische Anwendungen vorgesehen sind. So kann es je nach Anwendungsfall bei diesen Implantaten wünschenswert sein, dass sich dort Proteine, organische Zellen oder Zellkulturen abscheiden lassen, nicht abscheiden lassen, oder nur spezielle Vertreter derselben abscheiden lassen. So ist es zum Beispiel für den Fall, dass das Implantat fest mit dem Bindegewebe verankert werde soll wünschenswert, dass die Oberfläche mit funktionellen Gruppen versehen wird die die Anheftung von Zellen unterstützen. Weiterhin kann durch die Beladung mit einem Antibiotikum oder einem Wachstumsfaktor die Oberfläche zusätzliche Funktionen erfüllen. Die konkreten Zusammenhänge zwischen der Art der funktionellen Gruppe auf der Oberfläche einerseits, und der Haftung des biologischen Materials wie Proteine oder Zellen andererseits, wird zum Beispiel in C.-P. Klages, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 30, S. 767, 1999, ausführlich beschrieben, so dass diesbezüglich ausdrücklich auf diesen Artikel verwiesen wird. Als ein

Beispiel sei hier die kovalente Immobilisierung von Collagen durch Carboxylgruppen genannt.

Die Einbringung der organischen Verbindung erfolgt entweder gasförmig oder als Aerosol. Ein gasförmiges Einbringen bietet sich dann an, wenn der Dampfdruck hinreichend hoch ist, so zum Beispiel bei zahlreichen Monomeren. Das Trägergas wird hierzu durch die meist flüssige organische Verbindung geleitet. Ein Einbringen als Aerosol ist bei hochmolekularen Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck von Vorteil, so bei vielen Dimeren oder Polymeren. Erfolgt die Einbringung als Aerosol, so lässt sich dabei meist eine hohe Beschichtungsrate realisieren.

Als filamentierte Gasentladung kann eine filamentierte Barrierenentladung gewählt werden, vgl. **Fig. 1** und das Ausführungsbeispiel. Unter einer Barrierenentladung wird eine solche Gasentladung verstanden, wie sie von H. Gobrecht et. al., "Über die stille Entladung in Ozonisatoren", Ber. Bunsenges. 68, S. 55-63, 1965, beschrieben wird.

Weiterhin kann auch eine elektronisch gesteuerte Bogenentladung gewählt werden. Bei dieser wird gemäß **Fig. 2** eine elektronisch gesteuerte Hochspannung U an zwei Hochspannungselektroden 6, 6' angelegt. Die in der Bogenentladung erzeugten aktivierten Gasteilchen werden mit Hilfe eines starken Gasstromes 7 auf die zu beschichtende Substratoberfläche 8 transportiert. Die aktivierten Gasteilchen schnüren sich dabei zu dünnen Entladungskanälen 9 zusammen, so dass auch hier eine

filamentierte Entladungsform vorliegt. Vorteil dieser Entladungsanordnung ist, dass die Elektroden 6, 6' selbst deutlich weniger beschichtet werden als bei der filamentierten Barrierenentladung. Dies führt vorteilhafterweise zu einem geringeren Wartungsbedarf der Anordnung was ein wirtschaftliches Arbeiten im Dauerbetrieb ermöglicht.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

In einem Vorversuch wird eine ca. 1 µm dicke Schicht aus aus einer zehnprozentigen Polymerlösung von Polyglycidyl-methacrylat (abgekürzt Poly-GMA) in Methylethylketon (MEK) dadurch hergestellt, dass ein Siliciumplättchen in die Lösung des Polymers in Butanon getaucht wird. Mittels Infrarotspektroskopie wurde durch Bestimmung der Absorption der charakteristischen Wellenzahlen von 850 cm^{-1} und 910 cm^{-1} der Epoxidgruppe eine Epoxid-Konzentration von 7,0 mmol/g ermittelt. Es kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass das Polymer und die abgeschiedenen Schichten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eine gleiche Dichte aufweisen. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass bei der Schichtbildung aus der Polymerlösung die Epoxidgruppen nahezu vollständig erhalten bleiben.

Bei einem ersten Beschichtungsvorgang wurde eine filamentierte Barrierenentladung eingesetzt, wobei die eingesetzte Anordnung in **Fig. 1** gezeigt ist. Die Elektroden sind zwei keramikisolierte Stäbe 1, 1' von 15 cm Länge die mit ihrer Längsache parallel zur

Substratoberfläche angeordnet sind. Die Blickrichtung in **Fig. 1** ist die Richtung dieser Längsachsen. Die Stäbe 1, 1' sind 1,5 cm breit und weisen einen gegenseitigen Abstand von 0,3 cm auf. Der Abstand der Elektroden 1, 1' vom Substrat 2 beträgt 0,9 cm, wobei der Substrattisch 3 mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s unter den Elektroden hin- und herbewegt wird. Die Bewegung des Substrattisches 3 ist durch den horizontalen Doppelpfeil unterhalb des Substrats 2 angedeutet. Die Elektroden 1, 1' werden von einem Hochspannungsgenerator mit sinusförmiger Wechselspannung U von 5 bis 10 kV der Frequenz f=38 kHz versorgt, wobei die primärseitige Leistung ca. 40 W beträgt.

Stickstoff wird bei einer Raumtemperatur von 23°C durch einen Behälter mit dem flüssigen Monomer Glycidylmethacrylat (GMA) geleitet. Der mit dem gasförmigen GMA beladene Stickstoff wird mit einem Gasfluss von 10 l/min durch die Gasdusche 4 zwischen den Elektroden 1 hindurch in die Entladungszonen 5, 5' geleitet wo das Substrat 2 beschichtet wurde.

Als Substrate wurden Polymerfolien wie Polyethylen und Polypropylen gewählt. Bei einem einzelnen Durchlauf der Substrate 2 durch den Entladungsbereich 5, 5' kann eine dünne Schicht von ca. 10 nm Dicke hergestellt werden. Durch mehrere Durchläufe kann die Dicke der abgeschiedenen Schicht entsprechend erhöht werden.

Mittels Infrarotspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die auf diese Weise abgeschiedene Schicht

eine Konzentration von 1,26 mmol/g aufwies. Dies ist ca. 18 % des Wertes, wie er im Vorversuch bei Poly-GMA ermittelt wurde. Bei der Abscheidung der Poly-GMA-Schicht konnte davon ausgegangen werden, dass bei der Schichtbildung die Epoxidgruppen nahezu vollständig erhalten blieben. Die geringere Konzentration bei der erfindungsgemäß abgeschiedenen Schicht bedeutet, dass ein beachtlicher Teil der funktionellen Gruppen die Entladung unzerstört überdauert und in die Schicht eingebaut wurden

Das erfindungsgemäße Schichtabscheideverfahren gut geeignet ist, plasmapolymerbeschichtete Substrate mit einer hohen Zahl an Epoxidgruppen zur Verfügung zu stellen.

Bei einem zweiten Beschichtungsvorgang wurde die Entladung bei ansonsten unveränderten Prozessparametern nicht mit einer kontinuierlichen Sinusspannung, sondern mit einer gepulsten Sinusspannung betrieben. Die Pulszeit betrug 1 ms bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz. Die Auswertung der Infrarotspektren ergab, dass die Konzentration der Epoxidgruppen nunmehr 6,3 mmol/g betrug. Mit der gepulsten Spannung konnte damit eine weit höhere Konzentration an Epoxidgruppen an der Oberfläche des Substrats bereitgestellt werden als mit einfacher Sinusspannung. Offenbar überlebte hierbei ein weit größerer Anteil der über die organische Verbindung eingebrachten funktionellen Gruppen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung, bei der der Entladung ein Trägergas und eine organische Verbindung zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Verbindung polymerisierbar ist, und dass sie eine Kohlenstoff-Doppelbindung und zusätzlich eine sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe eine Epoxid-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-, oder Hydroxylgruppe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die stickstoffhaltige funktionelle Gruppe eine Amino-, Nitril-, oder Nitrogruppe ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die schwefelhaltige funktionelle Gruppe eine Thiol-, Mercapto-, Sulfonsäure-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Thioethergruppe ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die phosphorhaltige Gruppe eine Phosphatgruppe oder eine Phosphorsäureesthergruppe ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Gasdruck von $2x10^4$ Pa bis $2x10^5$ Pa gewählt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Verbindung gasförmig oder als Aerosol eingebracht wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entladung gepulst betrieben wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Trägergas Stickstoff zugeführt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Abscheidung unter Einsatz einer filamentierten Barrierenentladung erfolgt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Abscheidung unter Einsatz einer elektronisch gesteuerten Bogenentladung erfolgt.

12. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Aufbringung einer haftfesten Lackierung, insbesondere einer Lackierung auf Epoxidbasis.

13. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht für Verklebungen, insbesondere für Verklebungen unter Einsatz von Klebmassen auf Epoxidbasis

14. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht für Verklebungen ohne zusätzliche Klebmasse

15. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zum Aufbringen von Druckfarben, insbesondere von Druckfarben auf Wasserbasis.

16. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Aufbringung einer haftfesten Metallisierung.

17. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht als biokompatible Schicht, insbesondere als biokompatible Schicht auf Implantaten.

18. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Beeinflussung der Anlagerung von Proteinen und Zellen.

1/1

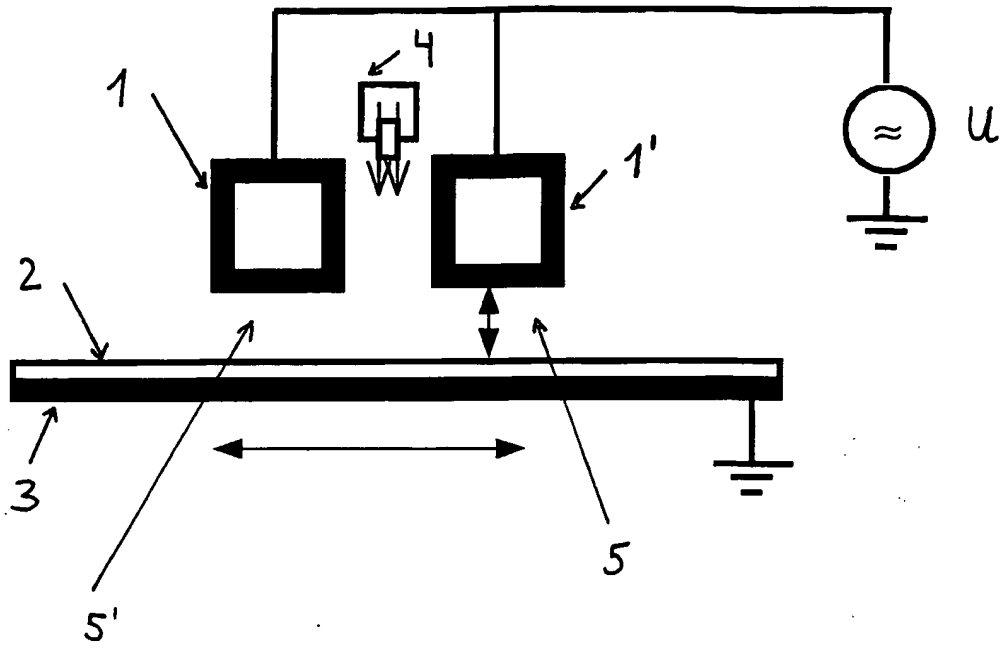


Fig. 1

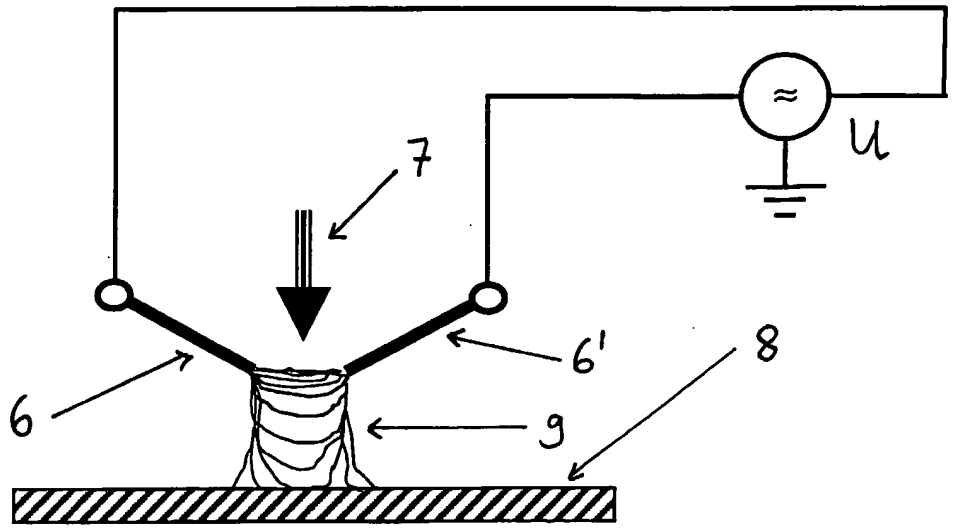


Fig. 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/76773 A3

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B05D 7/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04108

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2001 (10.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 846.4 11. April 2000 (11.04.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **THYEN, Rudolf** [DE/DE]; Neue Strasse 21, 38100 Braunschweig (DE). **KLÄKE, Niklas** [DE/DE]; Spinnerstrasse 40, 38114 Braunschweig (DE). **HÖPFNER, Katrin** [DE/DE]; Im Unterdorf 7 A, 38527 Meine (DE). **KLAGES, Claus-Peter** [DE/DE]; Lützkowstrasse 1, 38102 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 28. Februar 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A POLYMER LAYER AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABSCHEIDEN EINER POLYMERSCHICHT UND VERWENDUNG DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a polymer layer by means of a filamented gas discharge and to the use of said method. A carrier gas and an organic compound is supplied for the discharge. The organic compound can be polymerised and is provided with a carbon double bond and is additionally provided with an oxygen-, nitrogen-, sulphur- or phosphor-containing functional group or a trifluoromethyl group.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und die Verwendung dieses Verfahrens zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung, bei der der Entladung ein Trägergas und eine organische Verbindung zugeführt wird, wobei die organische Verbindung polymerisierbar ist und sie eine Kohlenstoff-Doppelbindung und zusätzlich eine sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.

WO 01/76773 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In [redacted]al Application No
PC[redacted]P 01/04108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 355 621 A (HOECHST AG) 28 February 1990 (1990-02-28) the whole document	1,2,6,7, 10
E	WO 01 34313 A (THYEN RUDOLF ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); KLAGES CLAUS PETER (D) 17 May 2001 (2001-05-17) the whole document	1-13,15
A	US 3 443 980 A (MCBRIDE RICHARD T) 13 May 1969 (1969-05-13) the whole document	1
A	WO 95 18249 A (AKIYAMA HIROAKI ;ASUKE SHINTARO (JP); MIYAKAWA TAKUYA (JP); SEIKO) 6 July 1995 (1995-07-06) abstract	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 November 2001	27/11/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Brothier, J-A

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In[redacted] Application No
PCT[redacted] 01/04108

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 326 584 A (KAMEL IHAB ET AL) 5 July 1994 (1994-07-05) the whole document -----	17

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

[redacted]nation on patent family members

In[redacted]al Application No
PC[redacted] 01/04108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0355621 A	28-02-1990	DE 3827630 A1	22-02-1990
		DE 58904703 D1	22-07-1993
		EP 0355621 A2	28-02-1990
		JP 2103143 A	16-04-1990
		US 5001002 A	19-03-1991
		US 5271970 A	21-12-1993
WO 0134313 A	17-05-2001	DE 19953667 A1	17-05-2001
		WO 0134313 A2	17-05-2001
US 3443980 A	13-05-1969	NONE	
WO 9518249 A	06-07-1995	WO 9518249 A1	06-07-1995
US 5326584 A	05-07-1994	US 5080924 A	14-01-1992
		US 5260093 A	09-11-1993
		AU 5845394 A	08-06-1994
		EP 0668798 A1	30-08-1995
		JP 8505295 T	11-06-1996
		WO 9411118 A1	26-05-1994
		US 5578079 A	26-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In [redacted]ales Aktenzeichen
PC[redacted] 01/04108

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 355 621 A (HOECHST AG) 28. Februar 1990 (1990-02-28) das ganze Dokument ---	1,2,6,7, 10
E	WO 01 34313 A (THYEN RUDOLF ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); KLAGES CLAUS PETER (D) 17. Mai 2001 (2001-05-17) das ganze Dokument ---	1-13,15
A	US 3 443 980 A (MCBRIDE RICHARD T) 13. Mai 1969 (1969-05-13) das ganze Dokument ---	1
A	WO 95 18249 A (AKIYAMA HIROAKI ;ASUKE SHINTARO (JP); MIYAKAWA TAKUYA (JP); SEIKO) 6. Juli 1995 (1995-07-06) Zusammenfassung --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2001	27/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Brothier, J-A

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 326 584 A (KAMEL IHAB ET AL) 5. Juli 1994 (1994-07-05) das ganze Dokument -----	17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu[redacted]e zur selben Patentfamilie gehören

In [redacted]ales Aktenzeichen
PC[redacted]P 01/04108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0355621	A	28-02-1990	DE	3827630 A1	22-02-1990
			DE	58904703 D1	22-07-1993
			EP	0355621 A2	28-02-1990
			JP	2103143 A	16-04-1990
			US	5001002 A	19-03-1991
			US	5271970 A	21-12-1993
WO 0134313	A	17-05-2001	DE	19953667 A1	17-05-2001
			WO	0134313 A2	17-05-2001
US 3443980	A	13-05-1969	KEINE		
WO 9518249	A	06-07-1995	WO	9518249 A1	06-07-1995
US 5326584	A	05-07-1994	US	5080924 A	14-01-1992
			US	5260093 A	09-11-1993
			AU	5845394 A	08-06-1994
			EP	0668798 A1	30-08-1995
			JP	8505295 T	11-06-1996
			WO	9411118 A1	26-05-1994
			US	5578079 A	26-11-1996